

W 255 2 EN

RECYCLED RESIN COMPOSITION AND ITS USE

Patent number: JP2001026719
Publication date: 2001-01-30
Inventor: TAKENAKA KUNIHIRO; YONEKURA TSUTOMU;
FURUYA TOSHIYUKI; MURAMATSU SHIGERU
Applicant: MITSUBISHI ENG PLASTIC CORP
Classification:
- international: C08J3/12; C08J3/20; C08J5/00; C08K7/14;
C08L101/00; C08J3/12; C08J3/20; C08J5/00;
C08K7/00; C08L101/00; (IPC1-7): C08L101/00;
C08J3/12; C08J3/20; C08J5/00; C08K7/14
- european:
Application number: JP20000133194 20000502
Priority number(s): JP20000133194 20000502; JP19990127720 19990507

Report a data error here

Abstract of JP2001026719

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a recycled resin composition small in reduction of various properties and comparative in characteristics to be fed to a molding machine, and moldability when the composition is compared to the composition only from a raw material resin composition, even if the rate of a recycled material in the recycled resin composition usable as a molding material. **SOLUTION:** This recycled resin composition can be obtained by compounding a mixture comprising (a) a raw material resin, (b) at least one kind of an additive for the resin, and (c) a pulverized product of a recovered molded product generated at the molding of a raw material resin composition comprising the component (a) of the raw material resin and the component (b) of at least one kind of the additive for the resin, and/or the recycled resin composition comprising the component (a) of the raw material resin and the component (b) of at least one kind of the additive for the resin.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-26719

(P2001-26719A)

(43) 公開日 平成13年1月30日 (2001.1.30)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード*(参考)
C 0 8 L 101/00		C 0 8 L 101/00	4 F 0 7 0
C 0 8 J 3/12	C E Z	C 0 8 J 3/12	C E Z A 4 F 0 7 1
3/20	C E Z	3/20	C E Z Z 4 J 0 0 2
5/00	C E Z	5/00	C E Z
C 0 8 K 7/14		C 0 8 K 7/14	
審査請求 未請求 請求項の数19 O L (全 11 頁)			

(21) 出願番号 特願2000-133194(P2000-133194)

(22) 出願日 平成12年5月2日(2000.5.2)

(31) 優先権主張番号 特願平11-127720

(32) 優先日 平成11年5月7日(1999.5.7)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 59413/579

三菱エンジニアリングプラスチックス株式会社

東京都中央区京橋一丁目1番1号

(72) 発明者 竹中 邦博

神奈川県平塚市東八幡5丁目6番2号 三菱エンジニアリングプラスチックス株式会社技術センター内

(74) 代理人 100093843

弁理士 釜田 淳爾 (外3名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リサイクル樹脂組成物及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 成形材料として使用されるリサイクル樹脂組成物中に占める再生材料の比率を高めても、原料樹脂組成物のみを使用した場合と比べて、諸物性の低下が少なく、また成形機へのフィード特性や成形性も遜色のないリサイクル樹脂成形材料を提供すること。

【解決手段】 (a) 原料樹脂、(b) 少なくとも1種の樹脂用添加剤、並びに(c) 前記(a) 原料樹脂と前記(b) 少なくとも1種の樹脂用添加剤とを含む原料樹脂組成物及び/又は前記(a) 原料樹脂と前記(b) 少なくとも1種の樹脂用添加剤とを含むリサイクル樹脂組成物の成形において発生する回収成形物の粉碎品を含む混合物をコンパウンディングすることによって得られるリサイクル樹脂組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) 原料樹脂、(b) 少なくとも1種の樹脂用添加剤、並びに(c) 前記(a) 原料樹脂と前記(b) 少なくとも1種の樹脂用添加剤とを含む原料樹脂組成物及び／又は前記(a) 原料樹脂と前記(b) 少なくとも1種の樹脂用添加剤とを含むリサイクル樹脂組成物の成形において発生する回収成形物の粉碎品を含む混合物をコンパウンディングすることによって得られるリサイクル樹脂組成物。

【請求項2】 混合物を押出機にてコンパウンディングした後にカッティングしたペレット形態にある、請求項1に記載のリサイクル樹脂組成物。

【請求項3】 リサイクル樹脂組成物の組成と、(c) 前記(a) 原料樹脂と前記(b) 少なくとも1種の樹脂用添加剤とを含む原料樹脂組成物及び／又は前記(a) 原料樹脂と前記(b) 少なくとも1種の樹脂用添加剤とを含むリサイクル樹脂組成物の成形において発生する回収成形物の粉碎品の組成とが実質的に同一である、請求項1又は2に記載のリサイクル樹脂組成物。

【請求項4】 (a) 原料樹脂及び(b) 少なくとも1種の樹脂用添加剤から成る原料樹脂組成物の組成と、(c) 前記(a) 原料樹脂と前記(b) 少なくとも1種の樹脂用添加剤とを含む原料樹脂組成物及び／又は前記(a) 原料樹脂と前記(b) 少なくとも1種の樹脂用添加剤とを含むリサイクル樹脂組成物の成形において発生する回収成形物の粉碎品の組成とが実質的に同一である、請求項1から3の何れかに記載のリサイクル樹脂組成物。

【請求項5】 (a) 原料樹脂と(b) 少なくとも1種の樹脂用添加剤との合計量25～95重量部に対して、(c) 前記(a) 原料樹脂と前記(b) 少なくとも1種の樹脂用添加剤とを含む原料樹脂組成物及び／又は前記(a) 原料樹脂と前記(b) 少なくとも1種の樹脂用添加剤とを含むリサイクル樹脂組成物の成形において発生する回収成形物の粉碎品75～5重量部を含む混合物をコンパウンディングすることによって得られる請求項1から4の何れかに記載のリサイクル樹脂組成物。

【請求項6】 (a) 原料樹脂が、ポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリアミド樹脂、ポリオキシメチレン樹脂、ポリフェニレンエーテル樹脂、ポリオレフィン樹脂、ポリスチレン系樹脂、及びポリフェニレンスルフィド樹脂からなる群より選ばれる一種の樹脂または二種以上の樹脂の混合物である、請求項1から5の何れかに記載のリサイクル樹脂組成物。

【請求項7】 (b) 樹脂用添加剤の1種としてガラス繊維を含む、請求項1から6の何れかに記載のリサイクル樹脂組成物。

【請求項8】 (c) 前記(a) 原料樹脂と前記(b) 少なくとも1種の樹脂用添加剤とを含む原料樹脂組成物及び／又は前記(a) 原料樹脂と前記(b) 少なくとも1種の樹脂用添加剤とを含むリサイクル樹脂組成物の成形において発生する回収成形物の粉碎品の組成とが実質的に同一である、請求項16に記載の方法。

1種の樹脂用添加剤とを含むリサイクル樹脂組成物の成形において発生する回収成形物の粉碎品の粒径が0.1～50mmである、請求項1から7の何れかに記載のリサイクル樹脂組成物。

【請求項9】 (c) 前記(a) 原料樹脂と前記(b) 少なくとも1種の樹脂用添加剤とを含む原料樹脂組成物及び／又は前記(a) 原料樹脂と前記(b) 少なくとも1種の樹脂用添加剤とを含むリサイクル樹脂組成物の成形において発生する回収成形物の粉碎品の粒径が0.5～50mmである、請求項7に記載のリサイクル樹脂組成物。

【請求項10】 リサイクル樹脂組成物からなる成形品の破断強度が、原料樹脂組成物からなる成形品の破断強度の80%以上である、請求項1から9の何れかに記載のリサイクル樹脂組成物。

【請求項11】 リサイクル樹脂組成物からなる成形品の破断伸度が、原料樹脂組成物からなる成形品の破断伸度の80%以上である、請求項1から10の何れかに記載のリサイクル樹脂組成物。

【請求項12】 リサイクル樹脂組成物からなる成形品の曲げ強度が、原料樹脂組成物からなる成形品の曲げ強度の80%以上である、請求項1から11の何れかに記載のリサイクル樹脂組成物。

【請求項13】 リサイクル樹脂組成物からなる成形品の曲げ弾性率が、原料樹脂組成物からなる成形品の曲げ弾性率の80%以上である、請求項1から12の何れかに記載のリサイクル樹脂組成物。

【請求項14】 リサイクル樹脂組成物からなる成形品のUL94に規定される難燃性(フレイムクラス)が、原料樹脂組成物からなる成形品の難燃性と実質的に同一水準である請求項1から13の何れかに記載のリサイクル樹脂組成物。

【請求項15】 請求項1から14の何れかに記載のリサイクル樹脂組成物より製造された成形品。

【請求項16】 (a) 原料樹脂、(b) 少なくとも1種の樹脂用添加剤、並びに(c) 前記(a) 原料樹脂と前記(b) 少なくとも1種の樹脂用添加剤とを含む原料樹脂組成物及び／又は前記(a) 原料樹脂と前記(b) 少なくとも1種の樹脂用添加剤とを含むリサイクル樹脂組成物の成形において発生する回収成形物の粉碎品を含む混合物をコンパウンディングする工程を含む、請求項1から14の何れかに記載のリサイクル樹脂組成物の製造方法。

【請求項17】 製造されるリサイクル樹脂組成物の組成と、(c) 前記(a) 原料樹脂と前記(b) 少なくとも1種の樹脂用添加剤とを含む原料樹脂組成物及び／又は前記(a) 原料樹脂と前記(b) 少なくとも1種の樹脂用添加剤とを含むリサイクル樹脂組成物の成形において発生する回収成形物の粉碎品の組成とが実質的に同一である、請求項16に記載の方法。

【請求項18】 (a) 原料樹脂及び (b) 少なくとも1種の樹脂用添加剤から成る原料樹脂組成物の組成と、
(c) 前記 (a) 原料樹脂と前記 (b) 少なくとも1種の樹脂用添加剤とを含む原料樹脂組成物及び／又は前記 (a) 原料樹脂と前記 (b) 少なくとも1種の樹脂用添加剤とを含むリサイクル樹脂組成物の成形において発生する回収成形物の粉碎品の組成とが実質的に同一である、請求項16又は17に記載の方法。

【請求項19】 (c) 前記 (a) 原料樹脂と前記 (b) 少なくとも1種の樹脂用添加剤とを含む原料樹脂組成物及び／又は前記 (a) 原料樹脂と前記 (b) 少なくとも1種の樹脂用添加剤とを含むリサイクル樹脂組成物の成形において発生する回収成形物の粉碎品を回収し、(a) 原料樹脂、(b) 少なくとも1種の樹脂用添加剤、及び上記 (c) の粉碎品を含む混合物をコンパウンディングすることによってリサイクル樹脂組成物を製造する、樹脂のリサイクル方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、リサイクル樹脂組成物、より詳細には、特に成形品を製造する際に発生するスプルー又はランナーなどの回収成形物の粉碎品を有効に利用したリサイクル樹脂組成物及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】熱可塑性樹脂は、成形加工性、電気絶縁性、機械特性などの種々の特性に優れることから、幅広い用途に利用されている。熱可塑性樹脂の利点の一つとして、材料を有効に活用できることが挙げられる。射出成形法によって製品を製造する際には、スプルー、ランナーまたは規格外の成形品等の製品以外の成形品（これらの成形品を回収成形物と言う）が発生する。

【0003】近年、各種製品の小型軽量化に伴い、使用される部品（成形品）も小型化が進められている。このため、これらの部品には成形性に優れる樹脂組成物が多用されているが、これらの部品には小型で薄肉なものが多い。このような小型部品（成形品）の場合には、特に部品一個の重量に対するスプルーやランナーの部分の重量比率が大きく、このようなスプルーやランナーなどの回収成形物を廃棄すると、原料樹脂組成物の製品化率が低下するので、廃棄しないで粉碎して粉碎品（再生材料と言う）とする。この再生材料とバージンペレットである原料樹脂組成物ペレットとを単に混合してそのまま射出成形する方法もあるが、この樹脂混合物から得られる成形品は、その機械特性や難燃性などの諸物性が低下したり、成形機へのフィード不良などが生じたり、各種の問題が生じる。

【0004】このように諸物性が低下する原因としては、粉碎品には粉末成分が多く、また粒状物の大きさが原料樹脂組成物であるペレットなどと不揃いであること

に一因がある。一方、この粉碎品（再生材料）を押出機によって熔融、混練、押出し、カッティングにより再ペレット化し、バージンペレットとブレンドし、射出成形することも考えられるが、材料の熱分解、混練時の劣化、変質などは防ぐことができず、成形品の物性低下は防ぐことができない。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、成形材料として使用されるリサイクル樹脂組成物中に占める再生材料の比率を高めても、原料樹脂組成物のみを使用した場合と比べて、諸物性の低下が少なく、また成形機へのフィード特性や成形性も遜色のないリサイクル樹脂組成物を提供することである。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記目的を達成するために鋭意検討した結果、原料樹脂、少なくとも1種の樹脂用添加剤、並びに原料樹脂組成物及び／又はリサイクル樹脂組成物からの成形品の製造の際に生じるスプルー、ランナーなどの回収成形物の粉碎品をコンパウンディングすることによって得られるリサイクル樹脂組成物が、原料樹脂及び樹脂用添加剤のみからなる原料樹脂組成物と同等の性能を有することを見出し、本発明を完成するに至った。

【0007】即ち、本発明によれば、(a) 原料樹脂、(b) 少なくとも1種の樹脂用添加剤、並びに (c) 前記 (a) 原料樹脂と前記 (b) 少なくとも1種の樹脂用添加剤とを含む原料樹脂組成物及び／又は前記 (a) 原料樹脂と前記 (b) 少なくとも1種の樹脂用添加剤とを含むリサイクル樹脂組成物の成形において発生する回収成形物の粉碎品を含む混合物をコンパウンディングすることによって得られるリサイクル樹脂組成物が提供される。

【0008】好ましくは、本発明のリサイクル樹脂組成物は、混合物を押出機等にてコンパウンディングした後にかッティングしたペレット形態にある。好ましくは、本発明のリサイクル樹脂組成物の組成と、(c) 前記 (a) 原料樹脂と前記 (b) 少なくとも1種の樹脂用添加剤とを含む原料樹脂組成物及び／又は前記 (a) 原料樹脂と前記 (b) 少なくとも1種の樹脂用添加剤とを含むリサイクル樹脂組成物の成形において発生する回収成形物の粉碎品の組成とは実質的に同一である。また、好ましくは、(a) 原料樹脂及び (b) 少なくとも1種の樹脂用添加剤から成る原料樹脂組成物の組成と、(c) 前記 (a) 原料樹脂と前記 (b) 少なくとも1種の樹脂用添加剤とを含む原料樹脂組成物及び／又は前記 (a) 原料樹脂と前記 (b) 少なくとも1種の樹脂用添加剤とを含むリサイクル樹脂組成物の成形において発生する回収成形物の粉碎品の組成とは実質的に同一である。

【0009】好ましくは、本発明の樹脂組成物は、

(a) 原料樹脂と (b) 少なくとも1種の樹脂用添加剤

との合計量25〜95重量部に対して、(c)前記

(a)原料樹脂と前記(b)少なくとも1種の樹脂用添加剤とを含む原料樹脂組成物及び／又は前記(a)原料樹脂と前記(b)少なくとも1種の樹脂用添加剤とを含むリサイクル樹脂組成物の成形において発生する回収成形物の粉碎品75〜5重量部を含む混合物をコンパウンディングすることによって得られる。

【0010】好ましくは、(a)原料樹脂は、ポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリアミド樹脂、ポリオキシメチレン樹脂、ポリフェニレンエーテル樹脂、ポリオレフィン樹脂、ポリスチレン系樹脂、及びポリフェニレンスルフィド樹脂からなる群より選ばれる一種の樹脂または二種以上の樹脂の混合物である。好ましくは、本発明のリサイクル樹脂組成物は、(b)樹脂用添加剤の1種としてガラス繊維を含む。

【0011】好ましくは、(c)の粉碎品の粒径は0.1〜50mm、より好ましくは0.2〜30mmであり、更に好ましくは0.3〜25mmである。粒径が小さすぎても大きすぎても原料樹脂組成物と混ざりにくくなり、成形機へのフィード不良も起きやすく好ましくない。ガラス繊維を含むリサイクル樹脂組成物の場合、好ましくは、(c)の粉碎品の粒径は0.5〜50mm、より好ましくは0.7〜30mmであり、更に好ましくは1〜25mmである。

【0012】好ましくは、リサイクル樹脂組成物からなる成形品の破断強度は、原料樹脂組成物からなる成形品の破断強度の80%以上、より好ましくは90%以上である。好ましくは、リサイクル樹脂組成物からなる成形品の破断伸度は、原料樹脂組成物からなる成形品の破断伸度の80%以上、より好ましくは90%以上である。好ましくは、リサイクル樹脂組成物からなる成形品の曲げ強度は、原料樹脂組成物からなる成形品の曲げ強度の80%以上、より好ましくは90%以上である。好ましくは、リサイクル樹脂組成物からなる成形品の曲げ弾性率は、原料樹脂組成物からなる成形品の曲げ弾性率の80%以上、より好ましくは90%以上、特に好ましくは95%以上である。好ましくは、リサイクル樹脂組成物からなる成形品のUL94に規定される難燃性(フレイムクラス)は、原料樹脂組成物からなる成形品の難燃性と実質的に同一水準である。

【0013】本発明の別の側面によれば、本発明のリサイクル樹脂組成物より製造された成形品が提供される。本発明のさらに別の側面によれば、(a)原料樹脂、(b)少なくとも1種の樹脂用添加剤、並びに(c)前記(a)原料樹脂と前記(b)少なくとも1種の樹脂用添加剤とを含む原料樹脂組成物及び／又は前記(a)原料樹脂と前記(b)少なくとも1種の樹脂用添加剤とを含むリサイクル樹脂組成物の成形において発生する回収成形物の粉碎品を含む混合物をコンパウンディングする工程を含む、本発明のリサイクル樹脂組成物の製造方法

が提供される。

【0014】本発明のリサイクル樹脂組成物の製造方法において、好ましくは、製造されるリサイクル樹脂組成物の組成と、(c)前記(a)原料樹脂と前記(b)少なくとも1種の樹脂用添加剤とを含む原料樹脂組成物及び／又は前記(a)原料樹脂と前記(b)少なくとも1種の樹脂用添加剤とを含むリサイクル樹脂組成物の成形において発生する回収成形物の粉碎品の組成とは実質的に同一であり、また(a)原料樹脂及び(b)少なくとも1種の樹脂用添加剤から成る原料樹脂組成物の組成と、(c)前記(a)原料樹脂と前記(b)少なくとも1種の樹脂用添加剤とを含む原料樹脂組成物及び／又は前記(a)原料樹脂と前記(b)少なくとも1種の樹脂用添加剤とを含むリサイクル樹脂組成物の成形において発生する回収成形物の粉碎品の組成とは実質的に同一である。

【0015】本発明のさらに別の側面によれば、(c)前記(a)原料樹脂と前記(b)少なくとも1種の樹脂用添加剤とを含む原料樹脂組成物及び／又は前記(a)原料樹脂と前記(b)少なくとも1種の樹脂用添加剤とを含むリサイクル樹脂組成物の成形において発生する回収成形物の粉碎品を回収し、(a)原料樹脂、(b)少なくとも1種の樹脂用添加剤、及び上記の(c)の粉碎品を含む混合物をコンパウンディングすることによってリサイクル樹脂組成物を製造する、樹脂のリサイクル方法が提供される。

【0016】

【発明の実施の形態】以下、本発明について詳細に説明する。本発明のリサイクル樹脂組成物は、(a)原料樹脂、(b)少なくとも1種の樹脂用添加剤、並びに(c)前記(a)原料樹脂と前記(b)少なくとも1種の樹脂用添加剤とを含む原料樹脂組成物及び／又は前記(a)原料樹脂と前記(b)少なくとも1種の樹脂用添加剤とを含むリサイクル樹脂組成物の成形において発生する回収成形物の粉碎品よりなる。以下、これらの各成分について説明する。

【0017】(a)原料樹脂

本明細書で言う「原料樹脂」とは、未成形(バージン)樹脂を意味する。本発明で用いる原料樹脂は、射出成形法、押出成形法、圧縮成形法などによって成形品を製造できるものであれば特に制限はない。原料樹脂の具体例としては、例えば、ポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリアミド樹脂、ポリオキシメチレン樹脂、ポリフェニレンエーテル樹脂、ポリオレフィン樹脂、ポリスチレン系樹脂、ポリフェニレンスルフィド樹脂、及びこれらのポリマーブレンド物やポリマーアレイなどの熱可塑性樹脂が挙げられるが、これらに限定されるものではない。これらの樹脂はホモポリマーでもコポリマーでもよい。また、原料樹脂としては、これらの樹脂を単独で用いても、これらの樹脂の二種以上の混合物を用いて

もよい。

【0018】ポリエステル樹脂の具体例としては、ジカルボン酸またはその低級アルキルエステル成分とグリコール成分との重縮合体から構成される樹脂が挙げられる。ジカルボン酸単位は、テレフタル酸、フタル酸、イソフタル酸、4, 4'-ジフェニルジカルボン酸、4, 4'-ジフェノキシエタンジカルボン酸、4, 4'-ジフェニルエーテルジカルボン酸、4, 4'-ジフェニルスルホンジカルボン酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸などの芳香族ジカルボン酸、ヘキサヒドロテレフタル酸、ヘキサヒドロイソフタル酸などの脂環式ジカルボン酸、マロン酸、コハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸などの脂肪族ジカルボン酸の一種または二種以上から構成される。グリコール単位は、エチレングリコール、プロピレングリコール、テトラメチレングリコール、ペンタメチレングリコール、ヘキサメチレングリコール、デカメチレングリコール、ネオペンチルグリコール、ジエチレングリコール等の脂肪族グリコール、1, 1-シクロヘキサジメチロール、1, 4-シクロヘキサジメチロール等の脂環式グリコール、4, 4'-ジヒドロキシビフェニル、2, 2-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4'-β-ヒドロキシエトキシフェニル)プロパン、ビス(4'-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(4'-β-ヒドロキシエトキシフェニル)スルホン酸などの芳香族グリコールの一種または二種以上から構成される。その他、例えば、p-ヒドロキシ安息香酸、p-β-ヒドロキシエトキシ安息香酸等のヒドロキシカルボン酸やアルコキシカルボン酸などの一種または二種以上から構成される。ポリエステル樹脂の代表例としては、ポリエチレンテレフタレート樹脂が挙げられる。この樹脂は、テレフタル酸またはそのアルキル(炭素数1~4程度)エステルを主成分とするジカルボン酸単位とエチレングリコールを主成分とするグリコール単位との重縮合体である。

【0019】ポリカーボネート樹脂の具体例としては、芳香族ヒドロキシ化合物またはこれと少量のポリヒドロキシ化合物をホスゲンまたは炭酸のジエステルと反応させることによって作製される芳香族ポリカーボネート樹脂が挙げられる。

【0020】芳香族ジヒドロキシ化合物としては、2, 2-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)プロパン(=ビスフェノールA)、テトラメチルビスフェノールA、ビス(4'-ヒドロキシフェニル)-p-ジイソプロピルベンゼン、ハイドロキノ、レゾルシノール、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルなどが挙げられ、好ましくはビスフェノールAが挙げられる。さらに、難燃性をさらに高める目的で上記の芳香族ジヒドロキシ化合物にスルホン酸テトラアルキルホスホニウムが1個以上結合した化合物を使用することができる。分岐した芳香族ポリカーボネート樹脂を得るには、フロログルシン、4, 6-ジメ

チル-2, 4, 6-トリ(4'-ヒドロキシフェニル)ヘプテン-2, 4, 6-ジメチル-2, 4, 6-トリ(4'-ヒドロキシフェニル)ヘプタン、2, 6-ジメチル-2, 4, 6-トリ(4'-ヒドロキシフェニル)ヘプテン-3, 1, 3, 5-トリ(4'-ヒドロキシフェニル)ベンゼン、1, 1, 1-トリ(4'-ヒドロキシフェニル)エタンなどで示されるポリヒドロキシ化合物、あるいは3, 3-ビス(4'-ヒドロキシアリール)オキシインドール(=イサチンビスフェノール)、5-クロルイサチン、5, 7-ジクロルイサチン、5-ブロムイサチンなどを前記芳香族ジヒドロキシ化合物の一部として用いればよい。ポリカーボネート樹脂としては、好ましくは、2, 2-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)プロパンから誘導されるポリカーボネート樹脂、または2, 2-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)プロパンと他の芳香族ジヒドロキシ化合物とから誘導されるポリカーボネート共重合体が挙げられ、さらに、難燃性を高める目的でシロキサン構造を有するポリマーあるいはオリゴマーを共重合することができる。

【0021】ポリアミド樹脂の具体例としては、3員環以上のラクタム、重合可能なω-アミノ酸、または、二塩基酸とジアミンなどの重縮合によって得られるポリアミドを用いることができる。3員環以上のラクタムおよび重合可能なω-アミノ酸としては、ε-カプロラクタム、アミノカプロン酸、エナントラクタム、7-アミノヘプタン酸、11-アミノウンデカン酸、9-アミノノナン酸、α-ピロリドン、α-ピペリドンなどが挙げられる。ジアミンとしては、ヘキサメチレンジアミン、ノナメチレンジアミン、ウンデカメチレンジアミン、ドデカメチレンジアミン、メタキシリレンジアミンなどが挙げられる。ジカルボン酸としては、テレフタル酸、イソフタル酸、アジピン酸、セバシン酸、ドデカン二塩基酸、グルタル酸などが挙げられる。ポリアミド樹脂としては、ポリアミド重合体およびポリアミド共重合体が挙げられ、具体例としては、ナイロン4、ナイロン6、ナイロン7、ナイロン8、ナイロン11、ナイロン12、ナイロン6-6、ナイロン6-9、ナイロン6-10、ナイロン6-11、ナイロン6-12、ナイロン6T、共重合ナイロン6/6-6、共重合ナイロン6/12、共重合ナイロン6/6T、共重合ナイロン6I/6Tなどが挙げられ、好ましくは、ナイロン6、ナイロン6-6および共重合ナイロン6/6-6などが挙げられる。複数種のポリアミド樹脂を使用することもできる。

【0022】ポリオキシメチレン樹脂としては、オキシメチレン基(-CH₂O-)を主たる構成単位とする高分子化合物で、ポリオキシメチレンホモポリマー、オキシメチレン基以外に他の構成単位を少量含有するコポリマー、ターポリマー、ブロックコポリマーの何れでもよく、又、分子が線状のみならず、分岐、架橋構造を有するものであってもよい。

【0023】ポリフェニレンエーテル樹脂としては、ベンゼン環上に置換基を有していてもよいフェニレンオキシ基を基本骨格とする単独重合体または共重合体である。ベンゼン環上の置換基としては、第一級もしくは第二級アルキル基、アリール基、アミノアルキル基、炭化水素オキシ基などが挙げられ、重合度は特に限定されず、通常は10以上である。ポリフェニレンエーテルの単独重合体の一例としては、例えば2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル単位からなるものが挙げられ、共重合体の一例としては、上記単位と2,3,6-トリメチル-1,4-フェニレンエーテル単位との組み合わせからなるランダム共重合体が挙げられる。さらに、ポリフェニレンエーテルとポリスチレン系樹脂とのアロイ等の変性ポリフェニレンエーテルが挙げられる。

【0024】ポリオレフィン樹脂の具体例としては、エチレン成分及び／又はプロピレン成分を主たる構成成分とするポリオレフィンであり、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン等の単独重合体、又はエチレン-プロピレン共重合体、エチレン-ブテン-1共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-アクリル酸共重合体、エチレン-エチルアクリル酸共重合体、エチレン-アクリル酸ナトリウム共重合体等の共重合体が挙げられる。ポリスチレン系樹脂の具体例としては、スチレン成分を主たる構成成分とするスチレン系樹脂であり、例えば、ポリスチレン、ゴム強化ポリスチレン（耐衝撃性ポリスチレン、HI-PS）、スチレン-アクリロニトリル共重合体、ABS樹脂、MBS樹脂などが挙げられる。ポリフェニレンスルフィド（PPS）樹脂としては、例えば、パラフェニレンスルフィド骨格を70モル%以上、好ましくは90モル%以上からなるポリフェニレンスルフィド樹脂が挙げられる。

【0025】(b) 樹脂用添加剤

本明細書で言う「樹脂用添加剤」とは原料樹脂に添加されるゴム成分、並びに各種の添加剤を意味する。ゴム成分としては、コアシェル型のゴムや、エチレン/エチルアクリレートゴム、スチレン-エチレン/ブチレン-スチレンブロックコポリマー（SEBS）、スチレン-エチレン/プロピレン-スチレンブロックコポリマー（SEPS）などが挙げられる。これらのゴム成分は、一種または二種以上を併用することもできる。

【0026】原料樹脂に添加される添加剤としては、例えば酸化防止剤、紫外線吸収剤、離型剤、滑剤、着色剤、難燃剤、充填材などが挙げられる。これらの樹脂用添加剤は、一種または二種以上を併用することもできる。酸化防止剤としては、好ましくはヒンダードフェノール系安定剤、フォスファイト系安定剤、チオエーテル系安定剤などが挙げられる。

【0027】難燃剤としては、ハロゲン化合物、赤燐などの無機燐化合物、燐酸エステルなどの有機リン化合物、メラミン化合物などの含窒素化合物などが挙げられ

る。ハロゲン化合物としては、臭素化フェノキシ化合物、ペンタブロモベンジルポリアクリレート、臭素化ポリカーボネートオリゴマー、臭素化ポリスチレンなどが挙げられる。これらのハロゲン化合物を使用する際には、アンチモン化合物を併用すると難燃性を高めることができ、好ましい。アンチモン化合物としては、三酸化アンチモンや四酸化アンチモン、五酸化アンチモン酸ナトリウムなどが挙げられる。また、垂れ落ち防止剤として、高分子量ポリテトラフルオロエチレン、石綿、フェノールノボラック樹脂を添加することができ、好ましい。

【0028】充填材としては、ガラス繊維、炭素繊維、チタン酸カリウム繊維、石膏繊維、ステンレス繊維、アラミド繊維、繊維状液晶ポリマー、雲母、タルク、シリカ、炭酸カルシウム、ガラスビーズ、ガラスフレーク、クレイ、ワラストナイト、硫酸バリウム、酸化亜鉛、酸化チタン、硼酸亜鉛、硫化亜鉛などの繊維状、粒状、粉状、板状などの無機充填剤が挙げられる。紫外線吸収剤、離型剤、滑剤、着色剤の種類は特に限定されず、当業者であれば適宜選択することができる。

【0029】(c) 前記(a) 原料樹脂と前記(b) 少なくとも1種の樹脂用添加剤とを含む原料樹脂組成物及び／又は前記(a) 原料樹脂と前記(b) 少なくとも1種の樹脂用添加剤とを含むリサイクル樹脂組成物の成形において発生する回収成形物の粉砕品

本明細書で言う「粉砕品」とは、前記(a) 原料樹脂と前記(b) 少なくとも1種の樹脂用添加剤とを含む原料樹脂組成物及び／又は前記(a) 原料樹脂と前記(b) 少なくとも1種の樹脂用添加剤とを含むリサイクル樹脂組成物の成形において発生する回収成形物の粉砕品である。本明細書で言う「原料樹脂組成物」とは、上記した(a) 原料樹脂（即ち、未成形（バージン）樹脂）及び前記(b) 少なくとも1種の樹脂用添加剤からなる樹脂組成物である。

【0030】本明細書で言うリサイクル樹脂組成物とは、少なくとも1回以上の成形処理を経た成形品（具体的には、スプルー、ランナー、製品規格外品等の回収成形物）の粉砕品を少なくとも一部として含む、樹脂組成物である。即ち、リサイクル樹脂組成物とは、原料樹脂組成物に対して一定量の「原料樹脂組成物及び／又はリサイクル樹脂組成物の成形において発生する回収成形物の粉砕品」を配合してコンパウンディングして得られる樹脂組成物を言う。

【0031】本発明で用いる「粉砕品」は、上記した原料樹脂組成物及び／又はリサイクル樹脂組成物を原料として使用し、射出成形法によって成形品（製品）を製造する際に発生するスプルー（射出又はトランスファ成形用金型内の溶融した原料の流路の一部でゲート又はランナーまでの経路の部分に固化した材料）、ランナー（射出又はトランスファ成形用多数個取り金型内の溶融した

原料の供給経路の中の分配流路の部分内で固化した材料)、規格外の成形品、押出成形法によって成形品を製造する際に発生する両側端部(みみ部)、射出成形法や圧縮成形法によって成形品を製造する際に発生するバリ、などの製品以外の成形物(回収成形物)を粉碎したものであってペレット化していないものを意味する。

【0032】粉碎品をペレット化すると(ペレット化したものを「ペレット化再生品」という)、ペレット化するために熔融混練の工程を経るために熱履歴の回数が増えることになり、熱分解、混練時の劣化、変質などが生じて好ましくないからである。本発明のリサイクル樹脂組成物は、上記した(a)原料樹脂、(b)樹脂用添加剤、並びに(c)前記(a)原料樹脂と前記(b)少なくとも1種の樹脂用添加剤とを含む原料樹脂組成物及び/又は前記(a)原料樹脂と前記(b)少なくとも1種の樹脂用添加剤とを含むリサイクル樹脂組成物の成形において発生する回収成形物の粉碎品を含む混合物をコンパウンディングすることによって得られる。

【0033】本明細書において、「コンパウンディング」とは、原料樹脂、樹脂用添加剤、及び粉碎品を添加して均一に混合する操作を広く意味する。樹脂の種類や目的に応じて、固体状または液状の樹脂に樹脂用添加剤や回収成形物の粉碎品を添加して、常温または加温して機械的に攪拌したり、加熱して熔融状態にある樹脂に樹脂用添加剤や回収成形物の粉碎品を練り込むなどの方法が可能である。本発明では好ましくは、原料樹脂、樹脂用添加剤、及び回収成形物の粉碎品を添加して均一に混合し、熔融した後に混練して、均質化させる。

【0034】本発明の樹脂組成物は、好ましくは、上記のように原料樹脂、樹脂用添加剤、及び回収成形物の粉碎品を押出機等にて均一に混合、熔融、混練し、押し出した後に、カッティングしてペレット化したものである。

【0035】本発明のリサイクル樹脂組成物は、例えば、図1(本発明のリサイクル樹脂組成物の製造の流れの一例を示した図)に示すようにリサイクルされる。原料樹脂と樹脂用添加剤を配合して得た原料樹脂組成物から成形品を製造する際に発生するスプルー、ランナーなどの回収成形物の粉碎品(1)を、原料樹脂及び樹脂用添加剤とコンパウンディングしたものをリサイクル樹脂組成物(1回目)と言い、該リサイクル樹脂組成物(1回目)から、成形品を製造する際に発生するスプルー、ランナーなどの回収成形物の粉碎品(2)を原料樹脂及び樹脂用添加剤とコンパウンディングしたものをリサイクル樹脂組成物(2回目)と言い、該リサイクル樹脂組成物(2回目)から、成形品を製造する際に発生するスプルー、ランナーなどの回収成形物の粉碎品(3)を原料樹脂及び樹脂用添加剤とコンパウンディングしたものをリサイクル樹脂組成物(3回目)と言う。

【0036】上記のように、原料樹脂、樹脂用添加剤及

び回収成形物の粉碎品(n)をコンパウンディングしたものをn回目(nは整数)のリサイクル樹脂組成物と言い、n回目のリサイクル樹脂組成物から、成形品を製造する際に発生するスプルー、ランナーなどの回収成形物の粉碎品(n+1)を、原料樹脂及び樹脂用添加剤とコンパウンディングしたものを(n+1)回目のリサイクル樹脂組成物と言う。(n+1)回目のリサイクル樹脂組成物を製造するには、n回目のリサイクル樹脂組成物から成形品を製造する際に発生するスプルー、ランナーなどの回収成形物の粉碎品のみではなく、粉碎品(1)～(n)のうちの一種または複数種の混合物を使用することもできる。

【0037】本発明の好ましい態様では、本発明のリサイクル樹脂組成物の組成と、該(c)原料樹脂組成物及び/又はリサイクル樹脂組成物の成形において発生する回収成形物の粉碎品の組成とは実質的に同一である。同様に、本発明の好ましい態様では、(a)原料樹脂及び(b)少なくとも1種の樹脂用添加剤から成る原料樹脂組成物の組成と、上記(c)原料樹脂組成物及び/又はリサイクル樹脂組成物の成形において発生する回収成形物の粉碎品の組成とは実質的に同一である。

【0038】本発明のリサイクル樹脂組成物における、原料組成物と樹脂用添加剤、および粉碎品との配合割合は、原料樹脂と樹脂用添加剤との合計量25～95重量部に対し、粉碎品が75～5重量部であり、好ましくは原料樹脂と樹脂用添加剤との合計量40～90重量部に対して、粉碎品60～10重量部である。リサイクル樹脂組成物中に占める粉碎品の割合が75重量部を越えると、得られる成形品の諸物性の低下が大きく、また両者をコンパウンディング(混練)する際の成形機へのフィード特性や成形性も劣り、好ましくない。粉碎品の割合が5重量部未満であると、粉碎品を再使用するという本発明の目的が十分に達成されない。

【0039】本発明のリサイクル樹脂組成物に配合する粉碎品の粒径は、好ましくは0.1～50mmであり、より好ましくは0.2～30mm、更に好ましくは0.3～25mmである。ここでいう粉碎品の粒径とは、粉碎品の一片上の二点間を計測して得られる直径距離の最大値を意味する。粒径が50mmを越えると、リサイクル樹脂組成物の製造工程で他の樹脂との均一な混合が困難となり、製造されるリサイクル樹脂組成物が均質でなくなったり、製造設備の運転が困難になりやすい。なお、ガラス繊維などの充填材を含有するリサイクル樹脂組成物においては、粉碎品の粒径は好ましくは0.5～50mmであり、より好ましくは0.7～30mm、更に好ましくは1～25mmである。充填材を含有する場合には、粉碎品の粒径が0.5mm未満であると充填材が微粉碎されているので、このような原料から得られるリサイクル樹脂組成物からの成形品は強度が低下しやすい。粉碎品の粒径を好ましい範囲に調節するため、粉碎品を篩などの分

級装置で処理したあとにリサイクル樹脂原料と混合するのが好ましい。

【0040】本発明のリサイクル樹脂組成物を製造するには、通常は、原料樹脂、樹脂用添加剤および粉碎品をそれぞれ所定量秤量し、ブレンダー、ミキサー、タンブラーなどの各種の混合機によって混合し、押出機等によって熔融、混練、押出し、ペレタイザーやミルによってカッティングしてペレット化、粒状化または粉末化する方法によることができる。熔融混練してペレット化する場合には、粉碎品の熱分解、劣化、変質を極力避ける目的で、粉碎品を押出機のサイドフィード口から供給することもできる。また、最終的に得られるリサイクル樹脂組成物に難燃剤や、充填材などを追加配合する場合にも、これら添加剤を押出機のサイドフィード口から供給することもできる。この際使用できる押出機としては、ベント口を備えた単軸押出機、二軸押出機のいずれであってもよい。

【0041】本発明のリサイクル樹脂組成物は、射出成形法、押出成形法、圧縮成形法など、熱可塑性樹脂組成物の成形法として従来から知られている成形法によって、製品または部品（成形品）を製造することができる。これら成形法の中では、射出成形法が特に好ましい。製品または部品としては、工業電気製品部品、家庭電気製品部品、光学機器部品、日用品などが挙げられる。

【0042】本発明のリサイクル樹脂組成物より得られる成形品は、粉碎品のペレット化再生品、原料樹脂ペレットおよび樹脂用添加剤との混合物より得られる成形品に比べ、物性、難燃性などにおいて優れており、原料樹脂組成物のみから得られる成形品と実質的に同等の性能である場合が多い。機械的性質が低下する場合でも、例えば、成形品の引っ張り強度は、原料樹脂組成物のみからの成形品の引っ張り強度の80%以上である。また、本発明のリサイクル樹脂組成物の燃焼性は、難燃剤の配合量を同じにした成形品についてのUL94に規定される難燃性（フレイムクラス）は、原料樹脂組成物のものと実質的に同一である。これに対して、粉碎品を再ペレット化したものを多量配合した樹脂組成物から得られる成形品は、垂直燃焼試験の際、垂れ落ちた物体が標識用の綿を着火させ易くなるなど、難燃性の低下が見られる。

【0043】本発明を以下の実施例により更に具体的に説明するが、実施例は本発明の単なる例示を意図するものに過ぎない。本発明の精神から離れることなく実施例に変更、修正または改良を加えることができることは当業者に自明であり、本発明の範囲は実施例によって限定されることはない。

【0044】

【実施例】以下の実施例において、各種物性の評価試験は、以下に記載の方法で測定した。

(1) 破断強度(MPa又はkg/cm²)、破断伸度(%)：JIS K7113(1981)に準拠して測定した。

(2) 曲げ強度(MPa又はkg/cm²)、曲げ弾性率(GPa又はkg/cm²)：JIS K7171(1994)に準拠して測定した。

(3) アイゾット衝撃強度(J/m又はkgf cm/cm)：厚さが3.2mm(1/8インチ)、12.7mm(1/2インチ)で0.25Rのノッチを刻設した試験片について、JIS K7110(1984)に準拠して測定した。

(4) 燃焼性(UL94)：厚さ1.6mmのUL規格の試験片について、垂直燃焼試験を行った。V0は、V0合格を、V2はV2合格をそれぞれ意味する。

【0045】[参考例1]以下に記載の実施例、参考例、比較例で用いた原料樹脂組成物は、未成形ポリブチレンテレフタレート(PBT樹脂)のペレット100重量部、臭素化エポキシ樹脂18重量部、酸化アンチモン9重量部、ガラス繊維54重量部を基本組成としたものである。四成分をそれぞれ秤量し、ガラス繊維以外の三成分をブレンダーで混合し、真空ベント口を備えた二軸押出機の主フィード口より供給して混練し、ガラス繊維はサイドフィード口から添加し、熔融混練し、押出機先端に装着したダイスより押し出したストランドを冷却し、カッターで切断して原料樹脂組成物のペレットを得た。得られた原料樹脂組成物ペレットから試験片を作成し、各種物性を測定した。結果を表1に示す。

【0046】[実施例1]まず、参考例1に記載の方法で得た原料樹脂組成物のペレットを原料として、試験金型を用いて射出成形法で成形品を製造し、この成形品を粉碎して粉碎品(1)とした。粉碎品はASTMの16メッシュの篩にかけて微粒子を除いた。また、最大長さが50mmを越える粉碎品は目視にて除いた。こうして得られた粉碎品について無作為に10個の粉碎品を選び、それぞれの最大長さを測定した。平均値は23mmであった。ついで、粉碎品(1)78重量部、未成形PBT樹脂ペレット100重量部、臭素化エポキシ樹脂18重量部、酸化アンチモン9重量部、およびガラス繊維54重量部（これら四成分を、以下「追加四成分」という）をそれぞれ秤量した。ガラス繊維以外の追加四成分をブレンダーで混合し、真空ベント口を備えた二軸押出機の主フィード口より供給して混練し、ガラス繊維はサイドフィード口から熔融した樹脂に添加し、熔融混練し、粉碎品を30重量%含むペレット状のリサイクル樹脂組成物（1回目）を得た。得られたリサイクル樹脂組成物（1回目）から試験片を作成し、各種物性を測定した。結果を表1に示す。

【0047】[実施例2、実施例3]実施例1に記載した原料樹脂組成物のペレットと追加四成分とで、図1に記載した手順でリサイクル樹脂組成物（3回目）（実施例2）と、リサイクル樹脂組成物（5回目）（実施例3）を調製した。得られたリサイクル樹脂組成物（3回

目)と、サイクル樹脂組成物(5回目)から試験片を作成し、各種物性を測定した。結果を表1に示す。

【0048】[比較例1]まず、参考例1に記載の方法で得た原料樹脂組成物のペレットを原料として、試験金型を用いて射出成形法で成形品を製造し、この成形品を粉砕して粉砕品(1)とした。この粉砕品(1)を真空ベント口を備えた二軸押出機の主フィード口より供給して混練

しペレット化して、ペレット化再生品を得た。原料樹脂組成物のペレット70重量部に、再ペレット品30重量部を混合し、この混合物から試験片を作成し、各種物性を測定した。結果を表1に示す。

【0049】

【表1】

表1

番号 項目	実施例				
	1	2	3	参考例1	比較例1
破断強度 (kg/cm ²) (MPa)	1260 123	1220 120	1290 126	1220 120	1120 110
破断伸度 (%)	4.1	4.0	3.5	4.1	3.9
曲げ強度 (kg/cm ²) (MPa)	1910 187	1840 180	1930 189	1990 195	1830 179
曲げ弾性率 (kg/cm ²) (GPa)	94700 9.3	92700 9.1	94700 9.2	94900 9.3	92500 9.1
1/8 in. アイソット 衝撃強度 (kgf.cm/cm) (J/m)	7.1 70	6.8 67	7.0 69	6.7 66	5.6 55
1/2 in. アイソット 衝撃強度 (kgf.cm/cm) (J/m)	6.1 60	6.3 62	6.4 63	5.7 56	4.8 47
難燃性 (UL 94)	V0	V0	V0	V0	V2
粉砕品の リサイクル数 (回)	1回	3回	5回	原料樹脂 組成物	ペレット化 再生品

【0050】表1より、次のことが明らかとなる。

(1) 本発明のリサイクル樹脂組成物は、粉砕品のリサイクル回数を1回(実施例1)、3回(実施例2)、5回(実施例3)と増やしても、これら粉砕品は原料樹脂に配合されるので、諸物性は原料樹脂組成物(参考例1)からの成形品の物性と同等である。

(2) これに対して、原料樹脂組成物ペレットとペレット化再生品とをブレンドしたものは(比較例1)、各種物性の低下、難燃性の低下が認められる。

【0051】

【発明の効果】本発明のリサイクル樹脂組成物は、以下に述べる特別に有利な効果を奏し、その産業上の利用価値は極めて大きい。

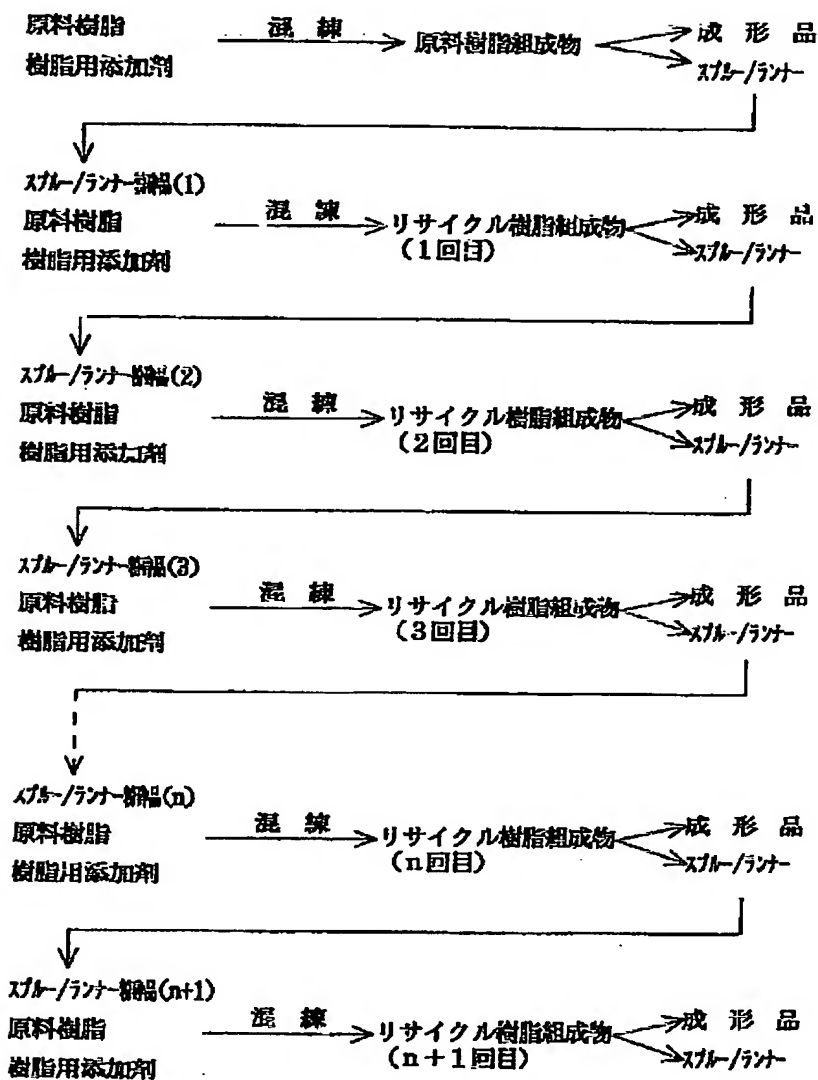
(1) 本発明のリサイクル樹脂組成物は、高い割合の粉砕品を含むにも拘らず、粉砕品は原料樹脂に配合されているので、原料樹脂組成物のみで成形した成形品と同等の強度、難燃性、成形性などの特性を有する成形品が得られる。

(2) 本発明のリサイクル樹脂組成物は、スプルー、ランナーなどの粉砕品を有効に活用することができ、廃棄する樹脂の割合を極力少なくし、原料樹脂に対する製品化率を大幅に高めることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】図1は、本発明のリサイクル樹脂組成物の製造の流れの一例を示した図である。

【図1】

リサイクルのフローの一例

フロントページの続き

(72)発明者 米倉 務
神奈川県平塚市東八幡5丁目6番2号 三
菱エンジニアリングプラスチックス株式会
社技術センター内

(72)発明者 降矢 寿之
神奈川県平塚市東八幡5丁目6番2号 三
菱エンジニアリングプラスチックス株式会
社技術センター内

(72)発明者 村松 繁
神奈川県平塚市東八幡5丁目6番2号 三
菱エンジニアリングプラスチックス株式会
社技術センター内

Fターム(参考) 4F070 AA12 AA18 AA42 AA47 AA50
AA52 AA54 AA71 AC13 AC18
AC19 AC20 AC22 AC27 AC28
AC55 AC57 AC73 AD02 AD04
AE01 AE03 AE07 DA41 DC07
DC11 FA01 FA03 FA17 FC05
4F071 AA14 AA22 AA40 AA43 AA45
AA47 AA50 AA54 AA63 AB18
AB28 AD01 AD02 BA01 BB05
BC07
4J002 BB03W BB03X BB05W BB05X
BB06W BB06X BB07W BB07X
BB073 BB08W BB08X BB12W
BB12X BB15W BB15X BB16W
BB16X BC03W BC03X BC06W
BC06X BP013 BP033 CB00W
CB00X CF00W CF00X CF06W
CF06X CF07W CF07X CG00W
CG00X CH07W CH07X CL01W
CL01X CL03W CL03X CL05W
CL05X DC008 DE108 DE138
DE188 DG018 DG048 DG058
DH017 DJ008 DJ038 DJ048
DJ058 DK008 DL008 EJ016
EU187 EV046 EW047 EW066
FA048 FA088 FD018 FD076
FD137